



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03279359 A

(43) Date of publication of application: 10.12.1991

(51) Int. Cl. C07D213/53
A01N 47/44(21) Application number: 02077220
(22) Date of filing: 27.03.1990(71) Applicant: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD
(72) Inventor: HAGA TAKAHIRO
TOKI TADAAKI
KOYANAGI TORU
YOSHIDA KIYOMITSU
SASAKI HIROSHI
MORITA MASAYUKI(54) NITROGUANIDINE DERIVATIVE, ITS
PRODUCTION AND PEST CONTROLLING
AGENT CONTAINING SAME

(57) Abstract:

NEW MATERIAL: A compound of formula I (R^1 , R^2 and R^3 are each H, alkyl or acyl; when one of R^1 , R^2 and R^3 is acyl, the other two are each H or alkyl) and its salt.

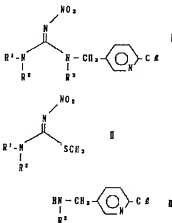
EXAMPLE: 1-(6-Chloro-3-pyridylmethyl)-1-methyl-2-nitroguanidine.

USE: Useful for pest controlling agents. Active for plant parasitic mites such as Two-spotted spider mite, agricultural insect pests such as Diamond-back moth, sanitary insect pests such as Ornithonyssus bacoti, stored grain insect pests such as Auguiamois grain moth, clothing and house insect pests such as Tinea pellionella, etc. Also having excellent penetrativity, thus effective for soil treatment.

PREPARATION: The objective compound of the formula I can be obtained by reaction between a com-

pound of formula II (R^1 and R^2 are each H, alkyl or acyl, being not acyl at the same time) and a second compound of formula III (R^3 is H, acyl or alkyl; when one of R^1 and R^2 is acyl, R^3 is H or alkyl).

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A) 平3-279359

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月10日

C 07 D 213/53

6701-4C

A 01 N 47/44

6779-4H

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ニトログアニジン誘導体、それらの製造方法及びそれらを含有する有害生物防除剤

⑯ 特 願 平2-77220

⑰ 出 願 平2(1990)3月27日

⑱ 発 明 者 芳 賀 隆 弘 滋賀県草津市西浜川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 土 岐 忠 昭 滋賀県草津市西浜川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 小 柳 徹 滋賀県草津市西浜川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番22号
最終頁に続く

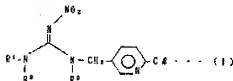
明 細 書

1. 発明の名称

ニトログアニジン誘導体、それらの製造方法及びそれらを含有する有害生物防除剤

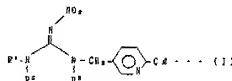
2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)



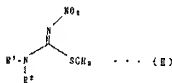
(式中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアシル基であり、但し、R¹、R²及びR³のいずれか1つがアシル基の場合、他の2つは水素原子又はアルキル基である)で表わされるニトログアニジン誘導体又はそれらの塩。

2. 一般式(II)



(式中、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアシル基であり、但し、R¹、R²及びR³のいずれか1つがアシル基の場合、他の2つは水素原子又はアルキル基である)で表わされるニトログアニジン誘導体又はそれらの塩を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤。

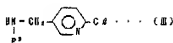
3. 一般式(III)



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアシル基であり、但し、R¹及びR²は同時にアシル基でない)で表わされる

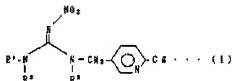
化合物と

一般式 (III)



(式中 R^2 は水素原子、アルキル基又はアシル基であり、但し、 R^1 又は R^2 のどちらか一方がアシル基の場合、 R^2 は水素原子又はアルキル基である) で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする

一般式 (I)

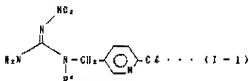


(式中、 R^1 、 R^3 及び R^2 は前述の通りである) で表わされるニトログアニジン誘導体又はそれらの塩の製造方法。

4. 一般式 (I-1)

の製造方法。

5. 一般式 (I-1)



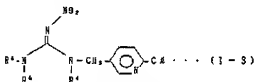
(式中、 R^2 はアルキル基又はアシル基である) で表わされる化合物と、

一般式 (V)

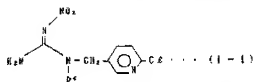
 $\text{R}^4-\text{X} \cdots (\text{V})$

(式中、 R^4 はアルキル基であり、 X は脱離基である) で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする

一般式 (I-3)



(式中、 R^4 及び R^5 は前述の通りである) で表



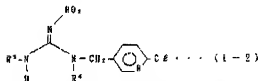
(式中、 R^2 はアルキル基又はアシル基である) で表わされる化合物と、

一般式 (IV)

 $\text{R}^5-\text{X} \cdots (\text{IV})$

(式中、 R^5 はアルキル基又はアシル基であり、 X は脱離基であり、但し、 R^4 がアシル基の場合、 R^5 はアシル基でない) で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする

一般式 (I-2)



(式中、 R^4 及び R^5 は前述の通りである) で表わされるニトログアニジン誘導体又はそれらの塩

の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なニトログアニジン誘導体、それらの製造方法及びそれらを含有する有害生物防除剤に関する。

(先行技術及び発明に至った経緯)

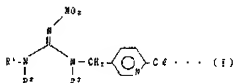
特開昭64-70468号、特開平2-171号などには、1-ニトロ-2,2-ジアミノエチレン誘導体が、特開昭64-47766号、特開昭64-70487号などにはシアノグアニジン誘導体が、そして特開昭63-156786号などには2-ニトロイミダゾリジン誘導体が、殺虫剤などの有効成分として有用である旨開示されている。しかしながら、そこには、一般式 (I) で表わされる本発明のニトログアニジン誘導体は開示されていない。

(発明の要旨)

本発明は、次記一般式 (I) で表わされるニトログアニジン誘導体又はそれらの塩、それらの製

造方法及びそれらを含む有害生物防除剤に関する。

一般式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアシル基であり、且し、 R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれか1つがアシル基の場合、他の2つは水素原子又はアルキル基である)

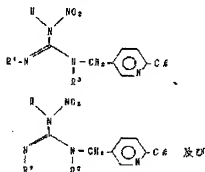
前記一般式 (1) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 が表わすアルキル基としては炭数1～6のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、 R^1 、 R^2 及び R^3 が表わすアシル基としては、ホルミル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレイル基、ヘキサノイル基のようなアルキルカルボニル基；ベンゾイル基などが挙げられ、前述のアルキル基及びアルキルカルボニル基は、直鎖

又は枝分れ脂肪族の構造異性のものも含む。

前記一般式 (1) で表わされる化合物の塩としては、酸塩化物との塩が挙げられ、例えば、硫酸塩、臭化水素酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩のような無機酸塩などが挙げられる。

前記一般式 (1) で表わされる化合物には、2体、2体の異性体が存在するが、本発明には2体、2体及びそれらの混合物も包含される。

本発明は、前記一般式 (1) 中、 R^1 、 R^2 又は R^3 の少なくとも1つが水素原子である場合に、



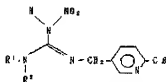
(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前述の通りである)

反応工程 a は通常溶媒の存在下で行なわれる。溶媒としては例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、1-ブタノールのようなアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン性極性溶媒；などが挙げられ、これらを混合して使用することもできる。

反応工程 a の反応温度は通常 30～150℃で、望ましくは 50～100℃であり、反応時間は 1～24 時間、望ましくは 2～12 時間である。

前記一般式 (1) 中、 R^1 及び R^2 のどちらか一方が水素原子で、他方がアルキル基又はアシル基であり、かつ R^3 がアルキル基又はアシル基である化合物は、例えば次の反応工程 b の方法によっても製造することができる。

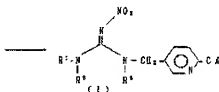
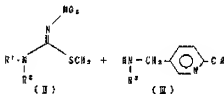
(反応工程 b)

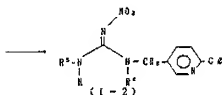
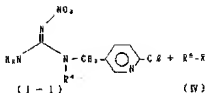


で表わされる互変異性体を含む化合物をも含む。

前記一般式 (1) で表わされる化合物は、例えば次の反応工程 a の方法によって製造される。

(反応工程 a)





(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立してアルキル基又はアシル基であり、 X は脱離基であり、但し、 R^4 がアシル基の場合、 R^5 はアシル基ではない)

前記一般式 (I) において X が表わす脱離基としては、ハロゲン原子、 $-\text{SO}_2\text{Y}$ 基 (Y はアルキル基である)、 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 基 (Z はアルキル基又はフェニル基である) などが挙げられる。

反応工程 b は通常塩基及び溶媒の存在下で行な

われる。塩基としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物；トリエチルアミンのような第三級アミン；ピリジンなどが挙げられ、溶媒としてはアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン性極性溶媒などが挙げられ、これら溶媒については2種以上のものを混合して使用することができる。反応工程 b の反応温度は通常 $-30 \sim 80^\circ\text{C}$ で、望ましくは $0 \sim 30^\circ\text{C}$ であり、反応時間は $0.5 \sim 24$ 時間、望ましくは $1 \sim 2$ 時間である。

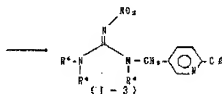
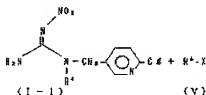
又、反応工程 b の原料の一般式 (I-1) で表わされる化合物及び一般式 (I-2) で表わされる化合物の使用量は一般式 (I-1) で表わされる化合物 1 モルに対し、一般式 (I-2) で表わされる化合物は $0.9 \sim 1.2$ モルである。

又、前記一般式 (I-1) で表わされる化合物も、前述のように互変異性体を含む。

前記一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 が同時に同

一のアルキル基を有し、かつ R^4 がアルキル基又はアシル基である化合物は、例えば次の反応工程 c の方法によっても製造することができる。

(反応工程 c)



(式中、 R^4 及び X は前述の通りであり、 R^5 はアルキル基である)

反応工程 c は通常塩基及び溶媒の存在下で行なわれる。塩基及び溶媒としては前記反応工程 b で用いられるものと同様のものが挙げられる。又、

反応工程 c の反応温度及び反応時間も前記反応工程 b と同様である。

又、反応工程 c の原料の一般式 (I-1) で表わされる化合物及び一般式 (V) で表わされる化合物の使用量は一般式 (I-1) で表わされる化合物 1 モルに対し、一般式 (V) で表わされる化合物は 1.8 モル以上である。

次に本発明化合物の具体的合成例の一例を記載する。

合成例 1

1-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1-メチル-2-ニトログアニジン (化合物 1) の合成

N,3-ジメチル-N'-ニトロインチオ尿素 2.45 g と N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-メチルアミン 2.85 g とをエタノール 15 ml に加えた後、室温下で 2 時間反応させた。反応終了後、反応溶液を冷却し、析出した結晶を濾取後、エタノールで洗浄することにより、融点 $156.7 \sim 157.2^\circ\text{C}$ の目的物 (化合物 1)

2.1 gを得た。

合成例 2

1-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3,3-トリメチル-2-ニトロ-グアニジン (化合物No. 2) の合成

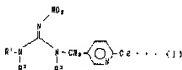
前記合成例1で得られた、1-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1-メチル-2-ニトロ-グアニジン (化合物No. 1) 1.0 gをジメチルホルムアミド10 mlに溶解させた後、そこへ氷冷下に水酸化ナトリウム(50%オイル懸濁物) 0.34 gを徐々に加えた。水素ガスの発生が終結した後、ヨウ化メチル0.5 mlを、引続き氷冷下で、徐々に滴下した。滴下終了後、溶液温度を室温に戻して、さらに2時間攪拌を続けた。反応終了後、ジメチルホルムアミドを減圧下で留去した後、残液に、酢酸エチルと水とを加えて抽出を行なった。有機層を、無水酢酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを減圧下で留去し、得られた残渣を、シリカゲルクロマトグラフィー(溶離液: 酢酸エチル/メタノール=3/15)で精製することによ

り、屈折率 n_D^{20} : 1.5819の目的物(化合物No. 2) 0.22 gを得た。

次に附記一般式(1)で表わされる化合物の代表例を第1表に記載する。

以下余白

第 1 表



| 化合物No. | R ¹ | R ² | R ³ | 物 性 |
|--------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------|
| 1 | H | H | CH ₃ | 融点156.7~157.2℃ |
| 2 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | n_D^{20} 1.5819 |
| 3 | CH ₃ | H | CH ₃ | 融点129.1~130.1℃ |
| 4 | CH ₃ | CH ₃ | H | 融点157.6~158.0℃ |
| 5 | CH ₃ | H | C ₂ H ₅ | — |
| 6 | CH ₃ CO- | H | CH ₃ | 無定形固体 |
| 7 | CH ₃ CO- | CH ₃ | CH ₃ | n_D^{20} 1.5579 |
| 8 | CH ₃ | H | H | 融点147.0~152.0℃ |
| 9 | C ₂ H ₅ | H | CH ₃ | — |
| 10 | n-C ₄ H ₉ | H | H | — |
| 11 | iso-C ₄ H ₉ | H | CH ₃ | — |
| 12 | n-C ₆ H ₁₃ | H | H | — |
| 13 | iso-C ₆ H ₁₃ | H | CH ₃ | — |
| 14 | sec-C ₆ H ₁₃ | H | H | — |
| 15 | tert-C ₆ H ₁₃ | H | CH ₃ | — |

| 化合物No. | R ¹ | R ² | R ³ | 物 性 |
|--------|--------------------------------------|-----------------|---------------------|-----|
| 16 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ CO- | — |
| 17 | | H | CH ₃ | — |
| 18 | n-C ₆ H ₁₃ CO- | H | CH ₃ | — |
| 19 | CO- | CH ₃ | CH ₃ | — |

化合物No. 6の¹H-NMRスペクトルデータ

¹H-NMR(CDCl₃): δ=2.23 (s, 3H, COCH₃);

3.60 (m, 3H, NCH₃); 4.70 (d, 2H, CH₂);

7.30 (d, 1H, J=7.0Hz); 7.74 (d, 1H, J=7.0Hz);

8.50 (d, 1H, J=2.0Hz); 8.60 (broad, 1H)

本発明化合物は有害生物防除剤の有効成分として優れた高性を示す。

例えば、ナミハダニ、エセナミハダニ、ミカンハダニ、ネグニなどのような植物寄生性ダニ類、コナガ、ヨトウムシ、ハスモンヨトウ、ゴドリガ、ボールワーム、タバコバッドワーム、マイマイガ、コロラドハムシ、クリハムシ、ボールウィービル、アブラムシ類、ウンカ類、ヨコバイ類、カイガラムシ類、カメムシ類、コナジラミ類、アザミウマ類、バッタ類、ハナバエ類、コガネムシ類、クマナヤガ、カブラヤガ、アリ類などのような農業害虫類、イエダニ、ゴキブリ類、イエバエ、アカイエカのような衛生害虫類、バガ、アズキゾウムシ、コクヌストモドキ、ゴキムシダマシ類などのような貯蔵害虫類、イガ、ヒメカワオブシムシ、シロアリ類などのような害虫、家庭害虫類、その他害虫などに寄生するノミ類、シラミ類、ハエ類などに対しても有効であり、更にネコブセンチュウ類、シストセンチュウ類、ネグサレセンチュウ類、イネシナガレセンチュウ、イチゴモセ

ンチュウ、マツノザイセンチュウなどのような植物寄生性線虫類に対しても有効である。また、土壌害虫類に対しても有効である。ここに言う土壌害虫としては、ナメクジ、マイマイのような腹足類、ダンゴムシ、ワラジムシなどのような等脚類などがあげられる。更にジコホル（商品名：武田薬品工業製）及び有機リン剤抵抗性の植物寄生性ダニ類、有機リン剤抵抗性のアブラムシ類、イエバエなどの害虫に対しても有効である。さらに本発明化合物は、優れた浸透移行性を有していることから、本発明化合物を土壌に施すことによって土壌有害昆虫類、ダニ類、線虫類、腹足類、等脚類の防除と同時に葉面部の害虫類をも防除することができる。

本発明化合物を有害生物防除剤の有効成分として使用するに際しては、従来の農薬の製剤の場合と同様に農薬補助剤と共に乳剤、粉剤、粒剤、水和剤、液剤、エアゾール剤、ペースト剤などの種々の形態に製剤することができる。これらの配合割合は通常有効成分0.5～90重量部で農薬補助

剤10～99.5重量部である。これらの製剤の実際の使用に際しては、そのまま使用するか、または水等の希釈剤で所定濃度に希釈して使用することができる。

ここにいう農薬補助剤としては、担体、乳化剤、懸濁剤、分散剤、展着剤、浸透剤、湿润剤、増粘剤、安定剤などが挙げられ、必要により適宜添加すればよい。担体としては、固體担体と液体担体に分けられ、固體担体としては、澱粉、活性炭、大豆粉、小麦粉、木粉、米粉、粉乳などの動植物性粉末、タルク、カオリン、ベントナイト、炭酸カルシウム、ゼオライト、珪藻土、ホウトクボシ、クレー、アルミナ、結晶粉末などの鉱物性粉末などが挙げられ、液体担体としては、水、メチルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ケロシン、灯油などの脂肪族炭化水素類、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、シクロヘキサン、ソルベントサ

ナなどの芳香族炭化水素類、クロロホルム、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミドなどの窒素置換剤、酢酸エチルエステル、脂肪酸のグリセリンエステルなどのエステル類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどの硫黄化合物類などが挙げられる。

また、必要に応じて他の農薬、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、殺ウイルス剤、誘引剤、除草剤、植物生長調整剤などと并用、併用することができる、この場合に一層優れた効果を示すこともある。

例えば、殺虫剤、殺ダニ剤、或いは殺線虫剤としては、O-（4-ブロモ-2-クロロフェニル）O-エチルS-アロピルホスホロチオエート、2,2-ジクロロビニル、ジメチルホスフェート、エチル3-メチル-4-（メチルチオ）フェニルイソプロピルホスホロアミデート、0,0-ジメチルO-4-ニトロ-m-トリルホスホロチオエート、O-エチルO-4-ニトロフェニルフェニル

ホスホノチオエート、0,0 - ジエチル0 - 2 - イソプロピル - 5 - メチルビリミジン - 4 - イルホスホノチオエート、0,0 - ジメチル0 - (3,5,6 - トリクロロ - 2 - ビリジル) ホスホノチオエート、0,5 - ジメチルアセチルホスホノチオエート、0 - (2,4 - ジクロロフェニル) 0 - エチル5 - プロピルホスホノチオエートのような有機リン酸エステル系化合物；1 - ナフチルメチルカーバメート、2 - イソプロポキシフェニルメチルカーバメート、2 - メチル - 2 - (メチルチオ) プロピオンアルデヒド0 - メチルカルバモイルオキシム、2,3 - ジヒドロ - 2,2 - ジメチルベンゾフラン - 7 - イルメチルカーバメート、ジメチルN, N - (チオビス (メチルイミノ) カルボニルオキシ) ビスエタニミドチオエート、S - メチルN - (メチルカルバモイルオキシ) チオアセトイミド、N, N - ジメチル - 2 - メチルカルバモイルオキシイミノ - 2 - (メチルチオ) アセトアミド、2 - (エチルチオメチル) フェニルメチルカーバメート、2 - ジメチルアミノ -

5,6 - ジメチルビリミジン - 4 - イルジメチルカーバメート、5,5' - 2 - ジメチルアミノトリメチレンビス (チオカーバメート) のようなカーバメート系化合物；2,2,2 - トリクロロ - 1,1 - ビス (4 - クロロフェニル) エタノール、4 - クロロフェニル - 2,4,5 - トリクロロフェニルスルホンのような有機燐系化合物；トリクロロヘキシルチンヒドロキシドのような有機金属系化合物；(RS) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル (RS) - 2 - (4 - クロロフェニル) - 3 - メチルブチレート、3 - フェノキシベンジル (RS) - シス、トランス - 3 - (2,2 - ジクロロビニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、(RS) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル (RS) - シス、トランス - 3 - (2,2 - ジクロロビニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、(S) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル (1R) - シス - 3 - (2,2 - ジクロロビニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、(S) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル (1R) - シス - 3 - (2,2 - ジクロロビニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、(RS) - α - シアノ - 3 - フェノキシベンジル (1RS)

- シス、トランス - 3 - (2 - クロロ - 3,3,3 - トリフルオロプロピニル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、4 - メチル - 2,3,5,6 - テトラフルオロベンジル - 3 - (2 - クロロ - 3,3,3 - トリフルオロ - 1 - アロペン - 1 - イル) - 2,2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレートのようなビスロイド系化合物；1 - (4 - クロロフェニル) - 3 - (2,6 - ジフルオロベンジル) ウレア、1 - (3,5 - ジクロロ - 4 - (3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチル - 2 - ビリジロキシ) フェニル) - 3 - (2,6 - ジフルオロベンジル) ウレア、1 - (3,5 - ジクロロ - 2,4 - ジフルオロフェニル) - 3 - (2,6 - ジフルオロベンジル) ウレアのようなベンジルウレア系化合物；2 - tert - ブチルイミノ - 3 - イソプロピル - 5 - フェニル - 3,4,5,6 - テトラヒドロ - 2H - 1,3,5 - テリアジン - 4 - オン、トランス - (4 - クロロフェニル) - N - シクロヘキシル - 4 - メチル - 2 - オキシチアグリジン - 3 - カルボキサミド、N - メチルビス (2,4 - 4 -

シリルイミノメチル) アミンのような化合物；イソプロピル (2E, 4E) - 1,1 - メトキシ - 3,7,9 - トリメチル - 2,4 - ドデカジエノエートのような幼若ホルモン様化合物；また、その他の化合物として、ジエトキシ化合物、有機燐化合物、原素系化合物、トリアジン系化合物などが挙げられる。更に、B.T. 剤、昆虫病原ウイルス剤などのような微生物農薬などと、混用、併用することもできる。

例えば、殺菌剤としては、S - ベンジル - 0,0 - ジイソプロピル、ホスホノチオエート、0 - エチル、S, S - ジフェニルホスホノチオエート、アルミニウムエチルハイドロゲンホスホネートのような有機リン系化合物；4,5,6,7 - テトラクロロフタリド、テトラクロロイソフタロニトリルのような有機燐系化合物；マンガン・ズニチレンビス (ジチオカーバメート) の重合体、ジニチレンビス (ジチオカーバメート) の重合体、ジニチレンとマンネブの燐化合物、ジニチレンビス (ジメチルジチオカーバメート) エチレンビス (ジチオ

カーバメイト)、ジクロロピレンビス(ジチオカーバメイト)の重合物のようなジチオカーバメイト系化合物; 3a, 4, 7, 7a-ネオトラヒドロ-N-(トリクロロメチルスルフェニル)フタルイミド、3a, 4, 7, 7a-ネオトラヒドロ-N-(1, 1, 2, 2-ネオトラクロロエチルスルフェニル)フタルイミド、N-(トリクロロメチルスルフェニル)フタルイミドのようなN-ハロゲンチオアルキル系化合物; 3-(3, 5-ジクロロフェニル)-N-イソプロピル-2, 4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド、(HS)-3-(3, 5-ジクロロフェニル)-5-メチル-5-ヒニル-1, 3-オキサゾリジン-2, 4-ジオン、N-(3, 5-ジクロロフェニル)-1, 2-ジメチルシクロプロパン-1, 2-ジカルボキシニドのようなジカルボキシニド系化合物; メチル1-(ブチルカルバモイル)ペンタジミダゾール-2-イルカーバメイト、ジメチル4, 4'-(o-フェニレン)ビス(3-チオアロファネール)のようなペンタジミダゾール系化合物; 1-(4-クロロフェノキシ)-3, 3-ジ

メチル-2-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-イル)ブタン-1-(2-ヒフェニル-4-イル)オキシ)-3, 3-ジメチル-1-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル)ブタン-2-オール、3-(N-(4-クロロ-2-トリフルオロメチルフェニル)-2-プロポキシアセトイミドイル)イミダゾール、1-(2-(2, 4-ジクロロフェニル)-4-エチル-1, 3-ジオキサソラン-2-イルメチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール、1-[2-(2, 4-ジクロロフェニル)-4-プロピル-1, 3-ジオキサソラン-2-イルメチル]-1H-1, 2, 4-トリアゾール、1-(2-(2, 4-ジクロロフェニル)ペンチル)-1H-1, 2, 4-トリアゾールのようなアゾール系化合物; 2, 4'-ジクロロ-α-(ピリジン-5-イル)ベンズヒドリルアルコール、(±)-2, 4'-ジフルオロ-α-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)ベンズヒドリルアルコールのようなカルビノール系化合物; 3'-イソプロポキシ-ο-トリアニリド、α, α, α-トリフルオ

ロ-3'-イソプロポキシ-ο-トリアニリドのようなベンズアニリド系化合物; メチルN-(2-メトキシセチル)-N-(2, 5-キシリル)-DL-エラニネートのようなフェニルアミド系化合物; 3-クロロ-N-(3-クロロ-2, 6-ジニトロ-4-α, α, α-トリフルオロトリル)-5-トリフルオロメチル-2-ピリジナミンのようなピリジナミン系; またその他の化合物として、ピラジン系化合物、モルフォリン系化合物、アントラキノ系化合物、キノキリン系化合物、クロトン酸系化合物、スルフェン酸系化合物、環素系化合物、抗生物質などが挙げられる。

本発明の有害生物防除剤の施用は、一般に1~20,000ppm 濃度しくは20~2,000ppmの有効成分濃度で行なう。これらの有効成分濃度は、製剤の形態及び施用する方法、目的、時期、場所及び害虫の発生状況等によって適宜に変更される。例えば、水生有害虫の場合、上記濃度範囲の薬液を発生場所に散布しても防除できることから、水中での有効成分濃度範囲は上記以下である。単位面積

あたりの施用量は10a当たり、有効成分化合物として約0.1~5,000g、好ましくは10~1,000gが使用される。しかし、特別の場合には、これらの範囲を逸脱することも可能である。

本発明の化合物を含有する種々の製剤、またはその懸液物の施用は、通常一般に行なわれている施用方法すなわち、散布(例えば散布、噴霧、ミスティング、アトマイジング、散粒、水面施用等)、土壌施用(撒入、灌漑等)、表面施用(塗布、粉衣、被覆等)、浸漬飼餌等により行うことができる。また、薬害に対して飼料有効成分を飼料に混合して与え、その排泄物での有害虫、特に有害昆虫の発生生育を防除することも可能である。またいわゆる超低濃度少量散布法(ultra lowvolume)により施用することもできる。この方法においては、活性成分を100%含有することが可能である。

試験例1 ヒメトビウナ科殺虫試験

有効成分濃度800ppmに調整した薬液にイネ幼虫を約10秒間浸漬し、風乾した後湿った状態

端で頭部を包んで試験管に入れた。次いで、この中へヒメトビウカの幼虫10頭を放ち、管口にガーゼでふたをして26℃の照明付恒温器内に放置した。放虫後5日目に生死を判定し、下記の計算式により死虫率を求めた。

$$\text{死虫率 (\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫数}} \times 100$$

化合物No. 1、2、4、6及び8が100%の死虫率を示した。

試験例2 フマドクロコバイ絶育試験

ヒメトビウカの幼虫をフマドクロコバイの幼虫に代えること以外は、前記試験例1の場合と同様にして試験を行ない、死虫率を求めた。

化合物No. 1、2、4、6、7及び8が100%の死虫率を示した。

試験例3 モモアカアブラムシ絶育試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、濃度を800ppmに調整した。ナスの本葉1枚だけを残したものをカップ(直径8cm、高さ7cm)に移植し、これにモモアカアブラムシ無翅

器内に放置した。処置5日後に生死を判定し、前記試験例3の場合と同様にして死虫率を求めた。なお、離脱虫は死亡したものとしなした。

化合物No. 1、2、4、6、7及び8が100%の死虫率を示した。

試験例5 ハスモンコトウ蝶虫試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ800ppmの濃度に調整した製液に、キャベツの葉片を約10秒間浸漬し、風乾した。直径9cmのペトリ皿に湿った濾紙を敷き、その上に風乾した葉片を置いた。そこへ2〜3頭のハスモンコトウ幼虫10頭を放ち、ふたをして26℃の照明付恒温器内に放置した。放虫後5日目に生死を判定し、前記試験例1の場合と同様にして死虫率を求めた。

化合物No. 1、6及び8が100%の死虫率を示した。

次に本発明の製剤剤を記載するが、本発明における化合物、配合割合、剤型などは記載例のみに限定されるものではない。

胎生雌成虫を2〜3頭接種し、産仔させた。接種2日後成虫を除去し、幼虫数を数えた。この幼虫の寄生したナス葉を前記の濃度に調整した製液に約10秒間浸漬処理し、風乾後26℃の照明付恒温器内に放置した。放虫後5日目に生死を判定し、下記の計算式により死虫率を求めた。なお、離脱虫は死亡したものとしなした。

$$\text{死虫率 (\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{接種虫数}} \times 100$$

化合物No. 1、2、4、6、7及び8が100%の死虫率を示した。

試験例4 モモアカアブラムシ浸透移行性試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、濃度を800ppmに調整した。ナスの本葉1枚だけを残したものをカップ(直径8cm、高さ7cm)に移植し、これにモモアカアブラムシ無翅胎生雌成虫を2〜3頭接種し、産仔させた。接種2日後成虫を除去し、幼虫数を数えた。この幼虫の寄生したナスに、前記の濃度に調整した製液10mLを土壌灌漑処理し、26℃の照明付恒温

製剤例1

| | |
|------------------|-------|
| (イ) 化合物No. 4 | 20重量部 |
| (ロ) カオリン | 72重量部 |
| (ハ) リグニンスルホン酸ソーダ | 8重量部 |

以上のものを均一に混合して水和剤とする。

製剤例2

| | |
|--------------|-------|
| (イ) 化合物No. 1 | 5重量部 |
| (ロ) クルク | 95重量部 |

以上のものを均一に混合して粉剤とする。

製剤例3

| | |
|---------------------------|-------|
| (イ) 化合物No. 2 | 20重量部 |
| (ロ) N,N'-ジメチルホルムアミド | 20重量部 |
| (ハ) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル | 10重量部 |
| (ニ) キシレン | 50重量部 |

以上のものを均一に混合、溶解して乳剤とする。

製剤例4

| | |
|------------------|-------|
| (イ) カオリン | 68重量部 |
| (ロ) リグニンスルホン酸ソーダ | 2重量部 |

(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアールサ
ルフェート 5 重量部

(ニ) 微粉シリカ 2.5 重量部

以上の各成分の混合物と、化合物No.4とを4:
1の重量割合で混合し、水和剤とする。

製剤例5

(イ) 化合物No.8 4.0 重量部

(ロ) オキシレーテッドポリアルキルフェノ-
ルフォスフェートトリエタノールアミ
ン 2 重量部

(ハ) シリコーン 0.2 重量部

(ニ) ザンザンガム 0.1 重量部

(ホ) エチレンジリコール 5 重量部

(ヘ) 水 52.7 重量部

以上のものを均一に混合、粉砕してフロアブル
剤とする。

製剤例6

(イ) 化合物No.6 5.0 重量部

(ロ) オキシレーテッドポリアルキルフェニル

フォスフェートトリエタノールアミン

2 重量部

(ハ) シリコーン 0.2 重量部

(ニ) 水 47.8 重量部

以上のものを均一に混合、粉砕した原液に更に

(ホ) ポリカルボン酸ナトリウム 5 重量部

(ヘ) 無水硫酸ナトリウム 42.8 重量部

を加え均一に混合、乾燥してドライフロアブル剤
とする。

製剤例7

(イ) 化合物No.7 5 重量部

(ロ) ポリオキシエチレンオクタデシルエ
ーテル 1 重量部

(ハ) ポリオキシエチレンの誘導エステル

0.5 重量部

(ニ) 粒状炭酸カルシウム 93.5 重量部

(イ) ~ (ハ) を予め均一に混合し、適量のア
セトンで希釈した後、(ニ) に次行け、アセトン
を除去して粒剤とした。

製剤例8

(イ) 化合物No.8 2.5 重量部

(ロ) N-メチル-2-ピロリドン 2.5 重量部

(ハ) 大豆油 95.0 重量部

以上のものを均一に混合、溶解して微量散布剤
(ultra low volume formulation) とする。

製剤例9

(イ) 化合物No.4 5 重量部

(ロ) N,N'-ジメチルホルムアミド 1.5 重量部

(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアール

(aryl) エーテル 1.0 重量部

(ニ) キシレン 7.0 重量部

以上のものを均一に混合し乳剤とする。

第1頁の続き

- ⑥発明者 吉田 潔 元 滋賀県草津市西浜川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内
- ⑥発明者 佐々木 広 志 滋賀県草津市西浜川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内
- ⑥発明者 森田 雅 之 滋賀県草津市西浜川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内